

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480026967.1

[51] Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100406521C

[22] 申请日 2004.9.17

[21] 申请号 200480026967.1

[30] 优先权

[32] 2003.9.18 [33] JP [31] 325686/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/013653 2004.9.17

[87] 国际公布 WO2005/028559 日 2005.3.31

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.17

[73] 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 三好贵章 土岐真 黄书杰

[56] 参考文献

CN1140185A 1997.1.15

JP6157894A 1994.6.7

WO02094936A 2002.11.28

JP8-217972A 1996.8.27

JP2003064255A 2003.3.5

CN1242791A 2000.1.26

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 隗永良

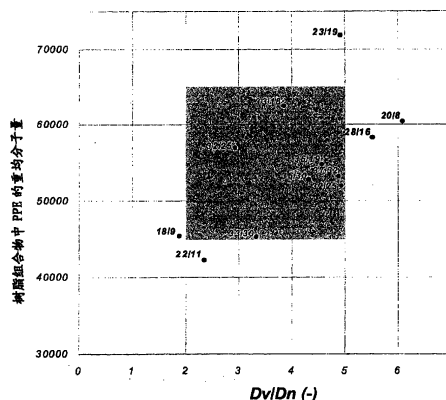
权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 2 页

[54] 发明名称

面冲击稳定性优异的树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酰胺-聚苯醚基的树脂组合物，其包含 1~20 质量 ppm 的铜和 0.1~2 质量% 的二氧化钛和/或炭黑，其中分散在聚酰胺中含有聚苯醚或者聚苯醚和部分氢化嵌段共聚物的分散相的体积平均粒径与数均粒径的比为 2.0~5.0，所述组合物中的聚苯醚的重均分子量为 45,000~65,000。



1. 一种树脂组合物，其包含 (a) 聚酰胺；(b) 聚苯醚；(c) 至少一种部分氢化嵌段共聚物；(d) 铜；和 (e) 二氧化钛和/或炭黑，其中

所述组合物中的聚苯醚 (b) 的重均分子量为 45,000~65,000，

所述部分氢化嵌段共聚物 (c) 是包含芳族乙烯基化合物嵌段 (A) 和共轭二烯化合物嵌段 (B) 的 ABA 型和/或 ABAB 型嵌段共聚物的部分氢化产物，

所述铜 (d) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 1~20 质量 ppm，且所述铜 (d) 为金属铜、铜离子或铜化合物的形式，

所述二氧化钛和/或炭黑 (e) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 0.1~2 质量%，

所述聚酰胺 (a) 形成连续相，所述聚苯醚 (b) 分散在该连续相中以形成分散相，所述部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于选自聚酰胺 (a) 连续相和聚苯醚 (b) 分散相中的至少一相中，由此当该部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于聚苯醚 (b) 分散相中时，该部分氢化嵌段共聚物 (c) 与聚苯醚 (b) 一起形成分散相，当该部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于聚酰胺 (a) 连续相中时，该部分氢化嵌段共聚物 (c) 单独形成不同于聚苯醚 (b) 分散相的分散相，以及

分散在聚酰胺 (a) 中的包含聚苯醚 (b) 和/或部分氢化嵌段共聚物 (c) 的分散相的体积平均粒径与数均粒径的比为 2.0~5.0。

2. 根据权利要求 1 的树脂组合物，其包含基于所述树脂组合物的总质量为 1~10 质量 ppm 的铜 (d)。

3. 根据权利要求 1 的树脂组合物，其中所述铜 (d) 由下式表示：



在上式中，Cu 表示铜，X 表示选自 OH、CH₃COO、SO₄ 和 CN 的基团，Y 表示氧或卤素，a、b 和 c 表示 0~7 的整数，条件是 a 不可以为 0。

4. 根据权利要求1的树脂组合物,其中所述体积平均粒径与数均粒径的比为2.5~5.0。
5. 根据权利要求1的树脂组合物,其中所述树脂组合物中的聚苯醚(b)的重均分子量为45,000~58,000。
6. 根据权利要求1的树脂组合物,其中采用重均分子量不同的两种或更多种聚苯醚的混合物作为聚苯醚(b)。
7. 根据权利要求1的树脂组合物,其中采用官能化聚苯醚和非官能化聚苯醚的混合物作为聚苯醚(b)。
8. 根据权利要求1的树脂组合物,其中所述聚酰胺(a)是聚酰胺6,6。
9. 根据权利要求1的树脂组合物,其包含预先含有所述铜(d)的聚酰胺作为聚酰胺(a)。
10. 根据权利要求9的树脂组合物,其包含含有不小于10 ppm且不大于150 ppm铜(d)的聚酰胺和含有不小于0 ppm且小于10 ppm铜(d)的聚酰胺的至少两种聚酰胺组分作为聚酰胺(a)。
11. 根据权利要求1的树脂组合物,其包含数均分子量为200,000~300,000的至少一种部分氢化嵌段共聚物作为部分氢化嵌段共聚物(c)。
12. 根据权利要求1的树脂组合物,其包含2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚的聚苯醚共聚物(b-1)作为聚苯醚(b),所述聚苯醚共聚物(b-1)的每个单体单元包含基于该聚苯醚共聚物(b-1)的总质量为80~90质量%的2,6-二甲基苯酚和10~20质量%的2,3,6-三甲基苯酚。
13. 根据权利要求1的树脂组合物,其中将所述二氧化钛和/或炭黑(e)预先与至少一部分聚酰胺(a)混合,以及然后与聚苯醚(b)和部分氢化嵌段共聚物(c)混合。
14. 根据权利要求1的树脂组合物,其中采用DBP吸收率根据ASTM D2414测得不大于100 cc/100 g的炭黑作为组分(e)。
15. 根据权利要求1的树脂组合物,其还包含基于所述树脂组合物的

总质量不大于 300 质量 ppm 的铁 (f)，所述铁 (f) 为金属铁、铁离子或铁化合物的形式。

16. 根据权利要求 15 的树脂组合物，其中所述铁 (f) 由下式表示：



在上式中，Fe 表示铁，X 表示选自 OH、CH₃COO、SO₄ 和 CN 的基团，Y 表示氧或卤素，a、b 和 c 表示 0~7 的整数，条件是 a 不可以为 0。

17. 一种包含根据权利要求 1 的树脂组合物的成型体。

18. 根据权利要求 17 的成型体，其在外表面上具有半径为 200~400 mm 的曲面。

19. 根据权利要求 17 的成型体，其是交通工具用部件。

20. 根据权利要求 17 的成型体，其是交通工具用外部材料。

面冲击稳定性优异的树脂组合物

技术领域

本发明涉及树脂组合物。更具体地，本发明涉及具有以下特性的树脂组合物：低温下的多轴冲击强度的离散小、热处理后成型体的变色和拉伸伸长率的减小得到高度抑制、以及在熔化温度下停留之后的冲击强度优异。

背景技术

聚酰胺-聚苯醚基材料由于它们优异的机械特性、耐热性、耐油性等而用于多种用途，特别用于交通工具，例如车身板件、燃料挡板阀、门镜框、轮罩、空调的风扇和继电器部件。要求这些组件在宽温度范围内保持稳定特性。因此，要求它们具有在热老化后优异的机械特性、耐变色性和低温下的高冲击强度。

至于提高热老化后的机械强度的技术，例如专利文献 1 和专利文献 2 公开了添加铜化合物。虽然这些技术可以改善热老化后的机械特性等，但是会遇到成型体在热老化后严重变色而导致用途和颜色受限的问题。

此外，至于改善耐变色性的技术，例如专利文献 3~5 公开了添加二氧化钛。但是，这些技术主要用于抑制聚酰胺-聚苯醚基材料的光变色，对于压制如以上提及的由于暴露在高温下引起的变色并非如此有效。发现在添加大量二氧化钛的情况下可得到某些效果，但是在这种情况下机械特性会恶化，这不符合市场所需要的高热老化后的高机械强度的要求。

作为提高聚酰胺-聚苯醚基材料的多轴冲击强度的技术，例如专利文献 6 公开了熔融捏合在特定温度下具有特定粘度的嵌段共聚物以形成该嵌段共聚物的网络结构。此外，专利文献 7 公开了其中分散聚苯醚颗粒以使超过一半的分散颗粒的分散直径为 1.0 μm 或更小以及此外将聚酰胺和聚苯醚的端基浓度限制在特定范围内的技术。但是，最近已发现以上技术不足

以改善实际的多轴冲击强度。也就是说，通过以上技术得到的树脂组合物的平板状成型体的多轴冲击强度有所改善，但对其实用的具有三维形状的成型体的改善不够。例如，用于交通工具的成型体（例如车身板件、燃料挡板阀、门镜框、轮罩和空调的风扇）均具有曲面。也就是说，市场对聚酰胺-聚苯醚基材料所要求的性能是在低温下的曲面部分的高多轴冲击强度。

通常，聚酰胺-聚苯醚基材料在低温下平板成型片的多轴冲击强度测量中具有较高的标准偏差（即低温下多轴冲击强度的变化较大）。即使对于其平板成型片具有足够的多轴冲击强度的组合物而言，仍存在这样的问题：与平板成型片的多轴冲击强度相比，低温下成型片的曲面部分的多轴冲击强度易于发生变化，从而导致平均值降低。也就是说，显然为了改善成型片的曲面部分的多轴冲击强度，需要能够提供在低温下具有更稳定的多轴冲击强度而无变化的平板成型片的树脂组合物。

此外，存在这样的问题：由于模具夹持压力数千吨级的大型成型机被用于制造大成型体，例如汽车的车身板件、燃料挡板阀和门镜框，所述树脂在该成型机筒中的停留时间增加，导致机械特性（特别是抗冲击性）锐减。为了获得树脂在这些成型机中停留之后的稳定性，以上提及的技术是不够的，并已经要求在这方面进行改进。

专利文献 1: 美国专利 No. 4857575

专利文献 2: JP-A-6-157894

专利文献 3: JP-A-5-306368

专利文献 4: JP-A-5-295250

专利文献 5: JP-A-6-287446

专利文献 6: JP-A-63-92668

专利文献 7: JP-A-2002-338805

发明内容

本发明所要解决的问题

本发明的一个目的是提供树脂组合物，该组合物不仅具有优异的低温下的多轴冲击强度，而且多轴冲击强度值的变化较小，由该组合物制得的具有曲面的成型体的多轴冲击强度优异，热处理后成型体的变色和拉伸长度的减小得到高度抑制，以及在熔化温度下停留之后的冲击强度优异。本发明的另一目的是提供包含以上树脂组合物的成型体。

解决问题的方案

作为本发明人在解决以上问题的尝试中所进行的广泛研究的结果，已发现以上目的可以通过包含铜和二氧化钛和/或炭黑的聚酰胺-聚苯醚树脂组合物来实现，在该组合物中，将所述分散相的分散态（即分散相的体积平均粒径与数均粒径的比）控制在特定范围内，并且将该组合物中聚苯醚的重均分子量控制在特定范围内。由此，已完成本发明。

也就是说，本发明的实施方案如下。

(1) 一种树脂组合物，其包含 (a) 聚酰胺；(b) 聚苯醚；(c) 至少一种部分氢化嵌段共聚物；(d) 铜；和 (e) 二氧化钛和/或炭黑，其中所述组合物中的聚苯醚 (b) 的重均分子量为 45,000~65,000，

所述部分氢化嵌段共聚物 (c) 是包含芳族乙烯基化合物嵌段 (A) 和共轭二烯化合物嵌段 (B) 的 ABA 型和/或 ABAB 型嵌段共聚物的部分氢化产物，

所述铜 (d) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 1~20 质量 ppm，

所述二氧化钛和/或炭黑 (e) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 0.1~2 质量%，

所述聚酰胺 (a) 形成连续相，所述聚苯醚 (b) 分散在该连续相中以形成分散相，所述部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于选自聚酰胺 (a) 连续相和聚苯醚 (b) 分散相中的至少一相中，由此当该部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于聚苯醚 (b) 分散相中时，该部分氢化嵌段共聚物 (c) 与聚苯醚 (b) 一起形成分散相，当该部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于聚酰胺 (a) 连续相中时，该部分氢化嵌段共聚物 (c) 单独形成不同于聚苯醚 (b) 分散相

的分散相, 以及

分散在聚酰胺(a)中的包含聚苯醚(b)和/或部分氢化嵌段共聚物(c)的分散相的体积平均粒径(D_v)与数均粒径(D_n)的比(D_v/D_n)为2.0~5.0。

(2) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其包含基于所述树脂组合物的总质量为1~10 质量 ppm 的铜(d)。

(3) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中所述铜(d)由下式表示:



在上式中, Cu表示铜, X表示选自OH、CH₃COO、SO₄和CN的基团, Y表示氧或卤素, a、b和c表示0~7的整数, 条件是a不可以为0。

(4) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中D_v/D_n为2.5~5.0。

(5) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中所述树脂组合物中的聚苯醚(b)的重均分子量为45,000~58,000。

(6) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中包含重均分子量不同的两种或更多种聚苯醚的混合物作为聚苯醚(b)。

(7) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中包含官能化聚苯醚和非官能化聚苯醚的混合物作为聚苯醚(b)。

(8) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其中所述聚酰胺(a)是聚酰胺6,6。

(9) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其包含预先含有所述铜(d)的聚酰胺作为聚酰胺(a)。

(10) 以上(9)中所述的树脂组合物, 其包含含有不小于10 ppm且不大于150 ppm铜(d)的聚酰胺和含有不小于0 ppm且小于10 ppm铜(d)的聚酰胺的至少两种聚酰胺组分作为聚酰胺(a)。

(11) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其包含数均分子量为200,000~300,000的至少一种部分氢化嵌段共聚物作为部分氢化嵌段共聚物(c)。

(12) 以上(1)中所述的树脂组合物, 其包含2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚的聚苯醚共聚物(b-1)作为聚苯醚(b), 所述聚苯醚共聚物

(b-1)的每个单体单元包含基于该聚苯醚共聚物(b-1)的总质量为80~90质量%的2,6-二甲基苯酚和10~20质量%的2,3,6-三甲基苯酚。

(13)以上(1)中所述的树脂组合物,其中将所述二氧化钛和/或炭黑(e)预先与至少一部分聚酰胺(a)混合,以及然后与聚苯醚(b)和部分氢化嵌段共聚物(c)混合。

(14)以上(1)中所述的树脂组合物,其中采用DBP吸收率(根据ASTM D2414测得)不大于100 cc/100 g的炭黑作为组分(e)。

(15)以上(1)中所述的树脂组合物,其还包含基于所述树脂组合物的总质量不大于300质量ppm的铁(f)。

(16)以上(15)中所述的树脂组合物,其中所述铁(f)由下式表示:



在上式中,Fe表示铁,X表示选自OH、CH₃COO、SO₄和CN的基团,Y表示氧或卤素,a、b和c表示0~7的整数,条件是a不可以为0。

(17)一种包含以上(1)中所述的树脂组合物的成型体。

(18)以上(17)中所述的成型体,其在外表面上具有半径为200~400 mm的曲面。

(19)以上(17)中所述的成型体,其是交通工具用部件。

(20)以上(17)中所述的成型体,其是交通工具用外部材料。

从下面详细的说明书和权利要求书中,本发明的以上和其它目的、特性和优点对本领域技术人员而言将变得清楚。

以下将详细解释本发明。

本发明提供了一种树脂组合物,其包含(a)聚酰胺;(b)聚苯醚;(c)至少一种部分氢化嵌段共聚物;(d)铜;和(e)二氧化钛和/或炭黑,其中

所述组合物中的聚苯醚(b)的重均分子量为45,000~65,000,

所述部分氢化嵌段共聚物(c)是包含芳族乙烯基化合物嵌段(A)和共轭二烯化合物嵌段(B)的ABA型和/或ABAB型嵌段共聚物的部分氢化产物,

所述铜 (d) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 1~20 质量 ppm, 所述二氧化钛和/或炭黑 (e) 的含量基于所述树脂组合物的总质量为 0.1~2 质量%,

所述聚酰胺 (a) 形成连续相, 所述聚苯醚 (b) 分散在该连续相中以形成分散相, 所述部分氢化嵌段共聚物 (c) 存在于选自聚酰胺 (a) 连续相和聚苯醚 (b) 分散相中的至少一相中, 以及

分散在聚酰胺 (a) 中含有聚苯醚 (b) 或含有聚苯醚 (b) 和部分氢化嵌段共聚物 (c) 的分散相的体积平均粒径 (D_v) 与数均粒径 (D_n) 的比 (D_v/D_n) 为 2.0~5.0。

作为可用于本发明树脂组合物中的聚酰胺 (a), 可以使用在聚合物的重复结构中具有酰胺键 $\{-NH-C(=O)-\}$ 的任何物质。一般地, 聚酰胺通过内酰胺的开环聚合、二胺和二元羧酸的缩聚、氨基酸的缩聚等获得, 本发明不限于使用这些聚酰胺。

以上二胺大致分类为脂族二胺、脂环族二胺和芳族二胺。二胺的实例是四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、十三亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、1,3-二氨基甲基环己烷、1,4-二氨基甲基环己烷、间苯二胺、对苯二胺、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺等。

二元羧酸大致分类为脂族二元羧酸、脂环族二元羧酸和芳族二元羧酸。二元羧酸的实例是己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,1,3-十三烷二酸、1,3-环己烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、二聚酸等。

内酰胺的实例是 ϵ -己内酰胺、庚内酰胺、 ω -月桂内酰胺等。

氨基酸的实例是 ϵ -氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、13-氨基十三酸等。

在本发明中, 可以使用任何通过这些内酰胺、二胺、二元羧酸和 ω -氨基酸单独或者以两种或更多种的混合物缩聚而获得的共聚酰胺。

此外, 也可以适当地使用通过在聚合反应器中使这些内酰胺、二胺、

二元羧酸和 ω -氨基羧酸聚合成低分子量的低聚物和然后通过挤出机等增加分子量而获得的那些。

特别有效地用于本发明中的聚酰胺包括例如聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 6/6,6、聚酰胺 6/6,12、聚酰胺 MXD (间二甲苯二胺)/6、聚酰胺 6,T、聚酰胺 6,I、聚酰胺 6/6,T、聚酰胺 6/6,I、聚酰胺 6,6/6,T、聚酰胺 6,6/6,I、聚酰胺 6/6,T/6,I、聚酰胺 6,6/6,T/6,I、聚酰胺 6/12/6,T、聚酰胺 6,6/12/6,T、聚酰胺 6/12/6,I、聚酰胺 6,6/12/6,I 等。也可以使用通过挤出机等使多种聚酰胺共聚而获得的聚酰胺。优选的聚酰胺是聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 6/6,6 及其混合物,最优选聚酰胺 6,6。

用于本发明中的聚酰胺的数均分子量优选为 5,000~100,000,更优选为 10,000~30,000。

本发明中的聚酰胺的分子量不限于以上提到的那些,并且所述聚酰胺可以是分子量不同的多种聚酰胺的混合物。例如,可以提到数均分子量为 10,000 或更低的低分子量聚酰胺和数均分子量为 30,000 或更高的高分子量聚酰胺的混合物、数均分子量为 10,000 或更低的低分子量聚酰胺和数均分子量约 15,000 的一般聚酰胺的混合物等。

所述聚酰胺的端基参与与聚苯醚的反应。聚酰胺一般具有氨基和羧基作为端基,并且羧基浓度的增加可导致抗冲击性下降和流动性提高。另一方面,氨基浓度的增加导致抗冲击性提高和流动性下降。

本发明中聚酰胺端基中氨基/羧基的浓度比优选为 9/1~1/9,更优选为 8/2~1/9,进一步优选为 6/4~1/9。端氨基的浓度优选为至少 10 毫当量/千克,更优选 30 毫当量/千克或更高。

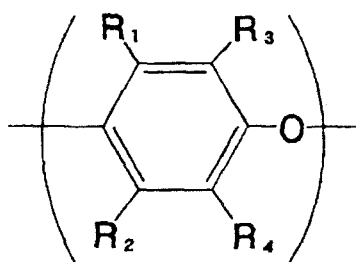
所述聚酰胺中这些端基的调节可以通过使用已知方法来进行。具体地可以提到在聚酰胺聚合时添加二胺、二元羧酸、一元羧酸等以得到期望的端基浓度的方法。

在本发明中,使用两种或更多种聚酰胺有效的是。具体地,通过使用分子量和/或末端官能团浓度不同的至少两种聚酰胺的混合物可以进一步

提高低温下的多轴冲击强度。此外，也可以以基于 100 质量份聚酰胺小于 10 质量份的量添加已知的可以加入聚酰胺的添加剂。

可用于本发明中的聚苯醚 (b) 是包含由下式表示的结构单元的均聚物和/或共聚物。

[式 1]



R_1 - R_4 彼此独立地表示氢、卤素、伯或仲低级烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、含氧烃基 (hydrocarbonoxy) 或卤代含氧烃基 (条件是卤素原子和氧原子被至少两个碳原子隔开)。

本发明中聚苯醚的实例是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基醚)等。其它实例是聚苯醚共聚物,例如 2,6-二甲基苯酚与其它酚(例如 2,3,6-三甲基苯酚和 2-甲基-6-丁基酚)的共聚物。其中优选的是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物,更优选的是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

当 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物用作聚苯醚 (b-1) 时,每个单体单元特别优选地包含基于该聚苯醚共聚物 (b-1) 的总质量约 80~约 90 质量%的 2,6-二甲基苯酚和约 10~约 20 质量%的 2,3,6-三甲基苯酚。

对用于制备用于本发明中的聚苯醚的方法并没有特别限制,只要它是已知方法。例如,其可以通过如美国专利 No. 3306874 中所公开的使用氯化亚铜和胺的配合物作为催化剂使得 2,6-二甲基苯酚氧化聚合而容易地制备。另外,其可以由美国专利 No. 3306875、美国专利 No.3257357、美国专利 No.3257358、JP-B-52-17880、JP-A-50-51197、JP-A-63-152628 等公开的方法容易地制备。

可用于本发明中的聚苯醚的重均分子量优选为 4,000~100,000,更优选

为 12,000~65,000，进一步优选为 30,000~60,000。

在本发明中，优选使用重均分子量不同的两种或更多种聚苯醚的共混合物，因为可以抑制由于加工条件的变化而引起的物理性质的改变。例如，可以提到重均分子量低于 50,000 的聚苯醚和重均分子量为 50,000 或更高的聚苯醚的混合物、重均分子量为 45,000 或更低的低分子量聚苯醚和重均分子量为 50,000 或更高的聚苯醚的混合物等。

此外，可用于本发明中的聚苯醚可以包含预先官能化的聚苯醚和未官能化的聚苯醚。

此外，在使用比浓粘度不同的两种或更多种聚苯醚的情况下，优选地其中至少一种是预先官能化的聚苯醚。更优选地，所用的所有聚苯醚都是预先官能化的聚苯醚。

预先官能化的聚苯醚这里表示被至少一种官能化化合物所官能化的聚苯醚（以下称为“官能化聚苯醚”），这种官能化化合物在分子结构中具有至少一个碳碳双键或三键并具有至少一个羧酸基团、酸酐基团、氨基、羟基或缩水甘油基。

作为用于制备官能化聚苯醚的方法，可以提到（1）在不低于 100℃且低于该聚苯醚的玻璃化转变温度但不会熔化聚苯醚的温度下于存在或不存在自由基引发剂下与官能化化合物反应的方法，（2）在不低于该聚苯醚的玻璃化转变温度且不高于 360℃的温度下于存在或不存在自由基引发剂下熔融捏合并与官能化化合物反应的方法，（3）在低于该聚苯醚的玻璃化转变温度的温度下于存在或不存在自由基引发剂下使聚苯醚与官能化化合物在溶液中反应的方法等。可以使用这些方法的任意一种，但优选的是方法（1）或（2）。

接下来，将具体解释在分子结构中具有至少一个碳碳双键或三键，并具有至少一个羧酸基团、酸酐基团、氨基、羟基或缩水甘油基的至少一种官能化化合物。

该分子中同时具有碳碳双键和羧酸基团或酸酐基团的官能化化合物包括例如马来酸、富马酸、氯化马来酸、顺式-4-环己烯-1,2-二羧酸及其酸酐。

优选富马酸、马来酸和马来酸酐，特别优选富马酸和马来酸酐。此外，可以使用其中羧基中的一个或两个被酯化的这些不饱和二元羧酸和其中在处理温度下所述酯被分解并转化成羧基的那些。

该分子中同时具有碳碳双键和缩水甘油基的官能化化合物包括例如烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、环氧化天然脂肪和油等。其中，特别优选丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

该分子中同时具有碳碳双键和羟基的官能化化合物包括例如式 $C_nH_{2n-3}OH$ (n 是正整数) 的不饱和醇和式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ (n 是正整数) 的不饱和醇，例如烯丙基醇、4-戊烯-1-醇和 1,4-戊二烯-3-醇。

在这些官能化化合物中，最优选马来酸酐。以上提及的官能化化合物可以单独或者以两种或更多种组合使用。

用于制备官能化聚苯醚的官能化化合物的量基于 100 质量份所述聚苯醚优选为 0.1~10 质量份，更优选为 0.3~5 质量份。用于采用自由基引发剂制备官能化聚苯醚的自由基引发剂的量基于 100 质量份所述聚苯醚优选为 0.001~1 质量份。

未反应的官能化化合物和/或所述官能化化合物的聚合物可以保留在所述官能化聚苯醚中。保留在所述官能化聚苯醚中的未反应的官能化化合物和/或所述官能化化合物的聚合物的量基于包含未反应的官能化化合物和/或官能化化合物的聚合物的所述官能化聚苯醚的总质量优选小于 1 质量%，特别优选小于 0.5 质量%。

官能化化合物在可用于本发明中的官能化聚苯醚中的添加比率基于该官能化聚苯醚的总质量优选为约 0.15~约 0.7 质量%，更优选为约 0.35~约 0.6 质量%，最优选为约 0.4~约 0.55 质量%。当该官能化化合物例如是酸时，该官能化化合物向所述聚苯醚中的添加比率可以通过将所述聚苯醚组分溶解在甲苯中并用甲基化钠的甲醇溶液进行滴定来获得。

在本发明中，所述组合物中聚苯醚的分子量存在优选范围。重要的是所述组合物中聚苯醚的分子量处于所述优选的范围内，并且在该情况下，

可以产生作为本发明效果的这些性能：低温下优异的多轴冲击强度、该强度值变化小、以及由该组合物制得的具有曲面的成型体具有优异的多轴冲击强度。具体而言，所述组合物中聚苯醚的重均分子量必须为45,000~65,000，更优选为45,000~58,000。此外，这种情况下优选的数均分子量为15,000~24,000。

本发明中聚苯醚的重均分子量和数均分子量是指根据标准聚苯乙烯计算出的分子量。

该组合物中聚苯醚的重均分子量和数均分子量可以通过下面的方法测得。使用显微切片机将包含聚酰胺-聚苯醚的树脂组合物的粒状物或成型片切成20 μm厚度，并将0.2 g所得的薄片引入100 g氯仿中，随后在50℃温度下振荡至少1小时以将聚苯醚萃取到氯仿中。接着，使用凝胶渗透色谱测量设备（GPC系统21：Showa Denko K.K.制造）通过紫外光谱检测仪（UV-41：Showa Denko K.K.制造）对所得的萃取溶液进行测量，随后利用根据标准聚苯乙烯的计算公式换算成数均分子量和重均分子量[溶剂：氯仿，温度40℃，柱：样品侧（K-G，K-800RL，K-800R），参比侧（K-805L双柱），流速：10 ml/min，测量波长：283 nm，压力：12~17 kg/cm²]。

至今，已公开了在聚酰胺-聚苯醚基材料的常规技术中通过作为原料的聚苯醚的分子量来控制组合物的物理性质。

另一方面，本领域技术人员普遍已知通过熔化，聚苯醚的分子量会明显变化。例如，当简单地熔融捏合重均分子量为约50,000的聚苯醚原料时，该分子量增加到约70,000。至于数均分子量，当熔融捏合数均分子量为22,000的聚苯醚原料时，该分子量增加到约27,000。据认为这是因为通过加热在聚苯醚分子链的末端生成的自由基结合至所述末端附近存在的其它聚苯醚分子。

此外，用于改善聚苯醚和聚酰胺的相容性而加入的某些相容剂具有抑制聚苯醚的分子量变化的效果。具体地，商业上最广泛地应用在聚酰胺-聚苯醚合金中的马来酸、马来酸酐、柠檬酸、衣康酸及其衍生物具有抑制分子量变化的效果。

例如，当在马来酸酐（约 2 质量%）的存在下熔融捏合重均分子量为约 50,000 的以上提及的聚苯醚原料时，该分子量仅增加到约 58,000。据推测这是因为相容剂可捕获通过加热在聚苯醚分子链的末端生成的自由基，由此抑制聚苯醚分子链彼此结合。由于这种抑制效果还会随相容剂与聚苯醚的重量比而变化，因此甚至通过调节作为原料的聚苯醚的分子量也难以估计所述组合物中聚苯醚的分子量。

此外，聚苯醚的分子量也会根据处理条件（加热条件、捏合条件等）而发生巨大变化。因此，最终组合物中聚苯醚的分子量可根据处理条件（挤出机的螺杆直径和螺杆长度、螺杆构型、挤出速率、螺杆旋转速度等的差异）而发生巨大变化。

如上提及的，由于聚苯醚的分子量可根据相容剂的量和处理条件而发生巨大变化，因此必须优化用于获得本发明组合物的条件。在不合适条件下制得的并且其中（所述组合物中）聚苯醚的重均分子量在本发明所规定的 45,000~65,000 范围之外的组合物将不能达到充分的效果。

此外，在本发明中，可以加入基于 100 质量份聚苯醚小于 100 质量份的苯乙烯基热塑性树脂。本发明中苯乙烯基热塑性树脂包括例如聚苯乙烯（包括间规聚苯乙烯）、高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、苯乙烯-丙烯腈共聚物（AS 树脂）、苯乙烯-橡胶状聚合物-丙烯腈共聚物（ABS 树脂）等。

此外，还可以加入基于 100 质量份聚苯醚小于 10 质量份的可加入聚苯醚中的已知添加剂。

接着，将解释本发明中所用的部分氢化嵌段共聚物（c）。

可用于本发明中的部分氢化嵌段共聚物（c）是包含芳族乙烯基化合物嵌段（A）和共轭二烯化合物嵌段（B）的 ABA 型和/或 ABAB 型嵌段共聚物的部分氢化产物。芳族乙烯基化合物嵌段（A）这里表示主要由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段，共轭二烯化合物嵌段（B）表示主要由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段。术语“主要由……组成”表示“含有至少 50 质量%”，更优选“含有 80 质量%或更多”。

构成芳族乙烯基化合物嵌段（A）的芳族乙烯基化合物的实例是苯乙

烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等，并且使用至少一种选自它们的化合物。其中，特别优选苯乙烯。

构成共轭二烯化合物嵌段(B)的共轭二烯化合物的实例是丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、1,3-戊二烯等，并且使用至少一种选自它们的化合物。其中，优选丁二烯、异戊二烯和它们的组合。

该部分氢化嵌段共聚物的共轭二烯化合物嵌段部分的微观结构使得1,2-乙烯基含量或1,2-乙烯基和3,4-乙烯基含量的总和优选为5~80%，更优选为10~50%，最优选为15~40%。

该部分氢化嵌段共聚物中的芳族乙烯基化合物和共轭二烯化合物的质量比优选为10/90~90/10，更优选为15/85~80/20，进一步优选为15/85~60/35，最优选为20/80~45/55。

此外，该部分氢化嵌段共聚物可以是所述芳族乙烯基化合物和所述共轭二烯化合物的质量比不同的两种或更多种共聚物的共混物。

所述部分氢化嵌段共聚物的“部分氢化”表示嵌段共聚物被氢化以将该嵌段共聚物中的脂族双键控制在大于0%且小于100%的范围内。该部分氢化嵌段共聚物的优选氢化率为50%或更高，更优选80%或更高，最优选98%或更高。

此外，关于本发明中部分氢化嵌段共聚物的分子量，通过Showa Denko K.K.制造的GPC设备[系统21]在40℃下使用氯仿作为溶剂测量并根据聚苯乙烯标准计算的数均分子量优选为10,000~500,000，更优选为200,000~300,000，最优选为200,000~250,000。

在本发明中，优选地，所述部分氢化嵌段共聚物中的一种芳族乙烯基化合物嵌段的数均分子量为20,000或更高。

这里所述部分氢化嵌段共聚物中的一种芳族乙烯基化合物嵌段的数均分子量可以利用由以上提到的方法测得的部分氢化嵌段共聚物的数均分子量通过下式得到。

$$Mn_{(a)} = \{Mn \times a / (a + b)\} / N$$

(在上式中， $Mn_{(a)}$ 表示一种芳族乙烯基化合物嵌段的数均分子量， Mn 表

示部分氢化嵌段共聚物的数均分子量， a 表示所述部分氢化嵌段共聚物中所有芳族乙烯基化合物嵌段的质量%， b 表示所述部分氢化嵌段共聚物中所有共轭二烯化合物嵌段的质量%， N 表示所述部分氢化嵌段共聚物中芳族乙烯基化合物嵌段的数目）。

作为部分氢化嵌段共聚物，可以使用结合类型、数均分子量、芳族乙烯基化合物的种类、共轭二烯化合物的种类、1,2-乙烯基含量或1,2-乙烯基含量和3,4-乙烯基含量、芳族乙烯基化合物组分的含量和氢化率不同的两种或更多种部分氢化嵌段共聚物的混合物。其中，优选数均分子量不同的两种或更多种部分氢化嵌段共聚物的混合物。

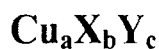
在本发明中，铜(d)的含量基于所述树脂组合物的总质量必须为1~20质量 ppm。该含量优选为2~10质量 ppm。

如果所述树脂组合物中的铜含量超过20质量 ppm，则存在在热老化期间变色增加的问题。如果该含量低于1质量 ppm，会发生断裂时法向拉伸应变在热老化处理后与老化处理之前相比的保持率急剧恶化的麻烦。

所述树脂组合物中铜含量的分析可以例如通过高频感应耦合等离子体(ICP)光谱法借助铜的特征波长测定进行。具体地，在铂盘上称量0.5 g待评估的样品，并将其在电炉中于500℃下碳化。冷却后，加入5 ml盐酸和5 ml纯水，随后在加热器上沸腾溶解。将该溶液再次冷却，并加入纯水使得总共为500 ml。接着，可以利用 Thermo JarrellAsh 制造的 IRIS/IP 通过高频感应耦合等离子体(ICP)光谱法借助铜的特征波长来测定所述含量。

在本发明中，所述树脂组合物中存在的铜的形式可以是金属铜、铜离子和铜化合物中的任何一种，但更优选铜离子或铜化合物形式。

优选地，作为具有下式的物质添加所述铜：



(在上式中，Cu 表示铜，X 表示选自 OH、CH₃COO、SO₄ 或 CN 的基团，Y 表示氧或卤素， a 、 b 和 c 表示 0~7 的整数，条件是 a 不可以为 0)。

作为本发明中铜的实例，可以提到选自金属铜、氧化铜、乙酸铜、硫

酸铜、碘化铜、氯化铜、溴化铜等的一种或多种。优选的是选自乙酸铜、碘化铜和氯化铜的一种或多种化合物。最优选的是碘化铜、氯化铜或其混合物。

此外，将铜以预先使铜存在于聚酰胺中而制得的母料形式加入比在聚酰胺-聚苯醚组合物的制备期间加入铜更优选。通过加入作为母料的铜，铜在所述组合物中的分散性得到高度改善。

向聚酰胺中加入铜或铜化合物的优选方法包括例如：将聚酰胺与铜和/或铜化合物共混和接着进行聚酰胺聚合的方法；在聚酰胺聚合步骤中的任一阶段加入铜和/或铜化合物的方法；通过熔融捏合方法加入铜和/或铜化合物的方法；将铜和/或铜化合物施涂到聚酰胺粒状物表面上的方法等。在这些方法中，优选在聚酰胺聚合时加入的方法和通过挤出机等熔化聚酰胺并使铜和/或铜化合物分散在其中的方法，最优选在聚酰胺聚合时加入的方法。

当使用其中使得存在铜和/或铜化合物的聚酰胺作为所述聚酰胺时，优选使用含有不小于 10 ppm 且不多于 150 ppm（作为聚酰胺中铜的含量）的铜和/或铜化合物的聚酰胺和含有不小于 0 ppm 且小于 10 ppm（作为聚酰胺中铜的含量）的铜和/或铜化合物的聚酰胺的至少两种聚酰胺的混合物。更优选的是含有不小于 50 ppm 且小于 120 ppm（作为聚酰胺中铜的含量）的铜和/或铜化合物的聚酰胺和实质上不含铜的聚酰胺的混合物。

在本发明中，二氧化钛和/或炭黑（e）的含量基于所述树脂组合物的总质量必须为 0.1~2 质量%，更优选为 0.2~1.0 质量%。

如果二氧化钛和/或炭黑在树脂组合物中的含量超过 2 质量%，则存在断裂时法向拉伸应变在热老化之后比老化处理之前锐减的问题。如果该含量小于 0.1 质量%，则存在热老化期间变色变得显著的问题。

在本发明中，所用的二氧化钛优选为已经过氧化铝·硅化合物和/或聚硅氧烷表面处理剂的表面处理的那些。这种情况下二氧化钛的含量基于所述表面处理剂和二氧化钛的总量优选为 90~99 质量%，更优选为 93~98 质量%。所述表面处理剂的量不包括在本发明的树脂组合物的二氧化钛含量中。

此外，本发明中所用的二氧化钛颗粒的粒径分布优选尽可能小，并且优选地半数以上颗粒的直径为 0.2~0.4 μm 。

本发明中所用的炭黑优选是 DBPA 吸收率（根据 ASTM D2414 测得）为 100 cc/100 g 或更低的那些。如果使用 DBPA 吸收率超过 100 cc/100 g 的炭黑，则存在所述组合物的流动性在热老化期间恶化的可能性。

在本发明中，优选地，将二氧化钛和/或炭黑预先与聚酰胺预混合，接着将其与聚苯醚和部分氢化嵌段共聚物混合。

通过应用以上方法，可以抑制由于热老化时变色引起的颜色不均。其原因并不清楚，但认为是这是因为二氧化钛和/或炭黑在所述树脂组合物中的分散性得到改善并且可以形成稳定的着色能力。

在本发明中，铁 (f) 可以作为附加组分以不超过 300 质量 ppm（基于所述树脂组合物的总质量）的量加入。

铁的加入导致如下效果：断裂时法向拉伸应变在热老化之前和之后的保持率得到高度改善，并且可以抑制所述组合物在成型机筒中停留之后 Izod 冲击强度的减小。

在本发明中，所述树脂组合物中存在的铁 (f) 的形式可以是金属铁、铁离子和铁化合物中的任何一种，但更优选铁离子或铁化合物的形式。

优选地，作为具有下式的物质添加所述铁：



（在上式中，Fe 表示铁，X 表示选自 OH、CH₃COO、SO₄ 或 CN 的基团，Y 表示氧或卤素，a、b 和 c 表示 0~7 的整数，条件是 a 不可以为 0）。

添加到本发明树脂组合物中的铁的实例是金属铁、氧化铁、硫酸铁等。最优选的是氧化铁。

所述树脂组分在本发明树脂组合物中的组成比例使得达到约 40~约 60 质量%的聚酰胺 (a)、约 10~约 50 质量%的聚苯醚 (b) 和约 5~约 20 质量%的部分氢化嵌段共聚物 (c)。更优选的比例是约 45~约 55 质量%的聚酰胺、约 20~约 45 质量%的聚苯醚和约 5~约 15 质量%的部分氢化嵌段共聚物。

在本发明中，可以使用相容剂来改善聚酰胺和聚苯醚的相容性。作为可用于本发明中的相容剂，可以优选使用 WO 01/81473 中公开的那些。在这些相容剂中，优选马来酸酐、马来酸、柠檬酸、富马酸等，特别优选马来酸酐、马来酸和柠檬酸。最优选马来酸酐。

本发明的树脂组合物具有以下的分散形式：聚酰胺（a）形成连续相，聚苯醚（b）分散在该连续相中以形成分散相，部分氢化嵌段共聚物（c）存在于选自聚酰胺（a）连续相和聚苯醚（b）分散相的至少一相中。更优选的分散形式是聚酰胺（a）形成连续相，聚苯醚（b）分散在该连续相中以形成分散相，部分氢化嵌段共聚物（c）存在于聚苯醚（b）分散相中。也就是说，当该部分氢化嵌段共聚物（c）存在于聚苯醚（b）分散相中时，该部分氢化嵌段共聚物（c）与聚苯醚（b）一起形成分散相，以及当该部分氢化嵌段共聚物（c）存在于聚酰胺（a）连续相中时，该部分氢化嵌段共聚物（c）单独形成不同于聚苯醚（b）分散相的分散相。

本发明树脂组合物中的分散相的数均粒径（ D_n ）优选为 0.2~3.0 μm ，更优选为 0.5~2.0 μm ，最优选为 0.7~1.5 μm 。这里分散相的数均粒径（ D_n ）与以下提到的数均粒径相同，并且测量方法与后者的测量方法也相同。

对于本发明的树脂组合物而言最重要的是含有聚苯醚和/或部分氢化嵌段共聚物的分散相的体积平均粒径（ D_v ）与数均粒径（ D_n ）的比（ D_v/D_n ）为 2.0~5.0。更优选地， D_v/D_n 为 2.5~5.0。

体积平均粒径（ D_v ）和数均粒径（ D_n ）这里表示通过将聚酰胺-聚苯醚基树脂组合物溶解在甲酸中、使用激光衍射型粒径分布测量装置对该溶液进行测量和计算所述粒径而得到的体积平均粒径和数均粒径。

具体地，将聚酰胺-聚苯醚基树脂组合物溶解在甲酸（浓度 90%）中，以通过超声洗涤机在至少 1 小时内得到 0.01~0.1 g/l 的浓度，由此完全溶解所述聚酰胺组分，并使用激光衍射型粒径分布测量装置 [SALAD-7000（Shimadzu corp. 制造）] 在 0.01~0.2 的测量吸收率下和 128 次的测量平均数对所得稀溶液进行测量，以得到分散颗粒的体积平均粒径和数均粒径。本发明的树脂组合物的分散相表示其中排除了主要由聚酰胺组分组成的连

续相并且其包含聚苯醚和/或部分氢化嵌段共聚物以及还包含以上组分(d)和(e)和以下提到的非必要的附加组分的部分。但是,组分(d)和(e)(和某些非必要的附加组分)以通常小于检测极限的粒径存在,并且不会影响以下提到的分散相 D_v/D_n 的测量。

在所述分散相的体积平均粒径和数均粒径的测量中,必须将待测分散相的折射率设定在最佳值。

该测量中所述分散相的折射率接近文献(Polymer handbook 第3版)中公开的聚苯醚的折射率(1.575),并且通过公开已知的文献(Advanced Powder Technology, 第30卷第9期60,2-60,9(1993)和 Advanced Powder Technology, 第32卷第11期796-803(1995))中公开的称为 JFCC 方法的方法得到。

在本发明中,如果必要,可以加入附加组分,只要不会损害本发明的效果。

可用于本发明中的附加组分包括例如聚酯和聚烯烃的热塑性树脂;无机填料(滑石、高岭土、硬硅钙石、硅灰石、钛酸钾、碳纤维、玻璃纤维等);用于增强无机填料和树脂的亲合力的已知的硅烷偶联剂;阻燃剂(卤化树脂、硅氧烷基阻燃剂、氢氧化镁、氢氧化铝、有机磷酸酯化合物、聚磷酸铵、红磷等);具有防止滴流效果的氟基聚合物;增塑剂(油、低分子量聚烯烃、聚乙二醇、脂肪酸酯等);阻燃辅助剂,例如三氧化铋;多种过氧化物;氧化锌;硫化锌;抗氧化剂;紫外吸收剂;光稳定剂等。

这些组分可以以总共 100 质量份的聚苯醚和聚酰胺计总共不超过 50 质量份的量添加。

用于获得本发明树脂组合物的加工机器的实例是单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、辊压机、捏合机、Plastograph 型 Brabender 流变仪、班伯里密炼机等。其中,优选双螺杆挤出机,最优选具有上游进料口和一个或多个下游进料口的双螺杆挤出机。

制备树脂组合物的方法的实例如下。使用上游具有一个进料口和下游具有至少一个进料口的双螺杆挤出机,从该上游进料口供入聚苯醚和/或官

能化聚苯醚、部分氢化嵌段共聚物和如果必要的相容剂、聚苯乙烯、聚酰胺等。在将这些组分熔融捏合后，从下游进料口供入聚酰胺和如果必要的部分氢化嵌段共聚物，随后将它们熔融捏合以得到所述树脂组合物。

对这种情况下挤出机的螺杆直径没有特别限制，优选为约 20 mm 或更大且约 200 mm 或更小，更优选为约 40 mm 或更大且约 125 mm 或更小，最优选为约 50 mm 或更大且小于约 100 mm。

挤出机的 L/D 比（螺杆长度/螺杆直径）优选为约 20~约 60，更优选为约 30~约 60，最优选为约 40~约 60。

挤出机的下游进料口的优选位置使得当料筒长度假设从挤出机上游进料口位置起为 100 时，第一下游进料口的位置处于约 30~约 70 的范围。

在由于制备方法而必须提供第二下游进料口的情况下，希望将其提供在约 40~约 90（从第一下游进料口位置向下设置）的范围内。具体地，在例如挤出机的 L/D 为 40 的情况下，第一下游进料口的优选位置是 L/D 为约 12~约 28 的位置处，第二下游进料口的位置是 L/D 为约 16~约 36 的位置处。

在本发明的树脂组合物制备中，对熔融捏合温度没有特别限制，并且可以获得合适树脂组合物的温度通常可以任选地选自约 240°C~约 360°C。优选约 260°C~约 320°C，特别优选约 280°C~约 320°C 直到所述下游进料口，在所述下游进料口后约 260°C~约 290°C。

所得的本发明树脂组合物可以通过多种已知方法例如注射成型、挤压成型和吹塑成型制成多种成型片。它可以优选用来制造具有半径为 20~40 cm 的曲面的成型体。

通过下面的实施例来详细地解释本发明。

（实施例）

所用的材料：

使用重均分子量约为 34,000、由 Asahi Kasei Chemicals Co., Ltd. 制造的聚苯醚[聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)]（以下称为“PPE-1”）和重均分子

量约为 44,600、由 Asahi Kasei Chemicals Co., Ltd.制造的聚苯醚[聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)](以下称为“PPE-2”)作为聚苯醚。

通过将 2 质量份的马来酸酐和 100 质量份的 PPE-1 的干混物供入 L/D = 42 的共旋转双螺杆挤出机 (ZSK40: 由 Coperion K.K.制造) 的进料口, 并将它们熔融捏合以得到粒状物, 从而制得基于 PPE-1 的官能化聚苯醚(以下称为“PPE-3”)。料筒温度设定为 320℃, 螺杆转速为 300 rpm, 挤出速率为 40 kg/h。在所得官能化聚苯醚(PPE-3)中的马来酸酐的添加量为 0.55 质量%, 重均分子量为 41,500。

以与制备 PPE-3 相同的方式制得基于 PPE-2 的官能化聚苯醚(以下称为“PPE-4”), 不同之处在于所用的 PPE 换成 PPE-2 以获得官能化聚苯醚(PPE-4)。在所得官能化聚苯醚(PPE-4)中的马来酸酐的添加量为 0.48 质量%, 重均分子量为 57,800。

马来酸酐的添加量通过下面的方法测得。

将 5 g 所得粒状物溶解在 100 ml 甲苯中, 将该溶液滴加到 400 ml 丙酮中以进行再沉淀, 随后使用设定在 140℃ 下的真空干燥器进行真空干燥 1 小时, 以得到粉状官能化聚苯醚。将 1 g 所得的粉状官能化聚苯醚溶解在 100 ml 甲苯中, 向该溶液中加入酚酞的乙醇溶液作为指示剂, 并用 0.01 N 甲基化钠的甲醇溶液进行反滴定, 以测得自中和点的马来酸酐的添加量。这种情况下, 为辨别颜色的轻微变化, 使用 AT-510 自动滴定装置 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.) 自动进行滴定操作。

使用凝胶渗透色谱测量设备 (GPC 系统 21: Showa Denko K.K.制造) 通过紫外光谱检测仪 (UV-41: Showa Denko K.K.制造) 测量聚苯醚的分子量, 随后利用根据标准聚苯乙烯的计算公式换算成重均分子量[溶剂: 氯仿 (流速 10 ml/min, 压力 15 kg/cm²), 温度 40℃, 柱: 样品侧 (K-G, K-800RL, K-800R), 参比例 (K-805L 双柱), 测量波长: 283 nm]。

使用从 PS Japan Corporation 获得的聚苯乙烯 685 作为所述聚苯乙烯。

使用具有聚苯乙烯-聚(亚乙基亚丁基)-聚苯乙烯结合类型、芳族乙烯基化合物的含量为 33 质量%、数均分子量约 250,000、氢化率为 98% 的 ABA 型嵌段共聚物作为部分氢化嵌段共聚物（以下称为“SEBS”）。

使用以下两种聚酰胺 6,6 作为聚酰胺：数均分子量为 14,500、端氨基的浓度约为 30 毫当量/千克、端羧基的浓度约为 80 毫当量/千克的聚酰胺 6,6（以下称为“PA66L”）；数均分子量约为 16,000、端氨基的浓度约为 50 毫当量/千克、端羧基的浓度约为 80 毫当量/千克的含铜聚酰胺 6,6（以下称为“PA66”），并且其在碘化铜和碘化钾的共存下聚合，并含有约 100 质量 ppm 的铜（ICP 光谱法测得）。

使用从 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 商购的碘化铜（以下称为“CuI”）试剂作为铜。在下面所用的实施例 1 中，碘化铜作为其中预先含有碘化铜的包含聚酰胺的母料被添加到树脂组合物中。制备两种母料作为其中碘化铜预先包含在聚酰胺中的聚酰胺母料。一种是以上提到的 PA66，另一种是通过下面方法获得的母料。也就是说，将 100 质量份的 PA66L 和 3 质量份的碘化铜干混，并通过螺杆直径为 25 mm、料筒温度设定在 270 °C、螺杆转速为 300 rpm 的共旋转双螺杆挤出机将该干混物熔融捏合，以得到含有高浓度碘化铜的母料粒状物。为了了解处理期间由于分散等引起的铜含量变化，通过 ICP 光谱法测量所得粒状物中的铜含量，以获得约 1 质量%，这与所加入的干混物中的大致相同。

使用从 Millennium Chemical Inc. (USA) 获得的金红石型二氧化钛“TiONA RCL-4”作为二氧化钛。在 750 °C 的条件下对其进行 3 小时的燃烧加热，以得到其中所含有的二氧化钛的量约为 97 质量%。此外，通过在 105 °C 下加热得到的湿分含量约为 0.25 质量%。

从 Columbian Chemicals Company 获得的 Raven 2000 用作炭黑。该炭黑的平均粒径根据 ASTM-D3849 测得为 18 nm，NSA 表面积根据 ASTM-D4829 测得为 194 m²/g，DBPA 吸收率根据 ASTM-D2414 测得为 65 cm³/100 g。

采用从 Walsh & Association 获得的碘化铁（Fe₂O₃）作为铁。

十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯用作有机稳定剂。该稳定剂可从例如 Ciba Specialty Chemicals Inc. 获得。

通过下面的方法进行多种操作和测量。

[注射成型]

多用途测试片（正常成型）

使用 ISO294-1 中规定的类型 A 模具，通过 IS80EPN 注射成型机（Toshiba Machine Co., Ltd. 制造）在 ISO15103-2 中规定的成型条件下，于 290℃ 的熔融树脂温度和 90℃ 的模具温度，得到多用途测试片。

多用途测试片（停留成型）

在与正常成型中相同的成型条件下得到保持在高温环境中的多用途测试片，不同之处在于熔融树脂温度为 310℃，只有成型周期中的冷却时间有意变换为 10 分钟（正常成型中为约 20~约 30 秒），并且保持所述树脂在成型机料筒中为熔融态。

平板测试片

使用 IS80EPN 注射成型机，在设定为 290℃ 的料筒温度、设定为 90℃ 的模具温度下制成长 90 mm、宽 50 mm、厚 2.5 mm 的平板成型片。

具有曲面的测试片

使用 SG260M-S 注射成型机（Sumitomo Heavy Industries Ltd. 制造），制成如图 2 所示的（厚 2.5 mm、宽 100 mm、长 150 mm、纵向具有半径为 300 mm 的曲面）平板成型片。这种情况下，注射成型机的料筒温度为 290℃，模具温度为 90℃。成型周期为 45 秒。

在成型后立即将这些不同的测试片放入防潮铝包中，将它们热密封，并静置在 23℃ 的环境中达约 48 小时，以进行样品调节。

[铜的含量]

根据共混比计算用作原料的 PA66 和 CuI-母料中的铜含量，并计算出浓度。

[分散相的体积平均粒径（Dv）与数均粒径（Dn）的比（Dv/Dn）]

将所得粒状物引入到甲酸(浓度 90%)中,以得到 0.01~0.1 g/l 的浓度,并使用超声清洗机在约 2 小时内使聚酰胺组分完全溶解。使用激光衍射型粒径分布测量装置[SALAD-7000 (Shimadzu corp.制造)]以 0.01~0.2 的测量吸收率范围和 128 次的测量平均数对所得稀溶液进行测量,以测得分散颗粒的体积平均粒径(D_v)和数均粒径(D_n),并得到平均粒径比(D_v/D_n)。这种情况下,待测分散相的折射率通过 JFCC 方法测量,并设定在 1.55~1.60。

[所述组合中聚苯醚的重均分子量]

使用显微切片机将多用途测试片的一部分切成 20 μm 厚度,并将 0.2 g 所得的薄片引入 100 g 氯仿中,随后在 50 $^{\circ}\text{C}$ 温度下振荡 70 分钟,以将聚苯醚萃取到氯仿内。接着,通过凝胶渗透色谱测量设备以与测量原料中聚苯醚的重均分子量的相同方式对所得的萃取溶液进行重均分子量测量。

[断裂时法向拉伸应变的变化率]

利用下式,由热处理之前和之后树脂组合物的断裂时法向拉伸应变值计算断裂时法向拉伸应变的变化率。

$$\text{TE}_{\text{变化}} = [(\text{TE}_{\text{之后}} - \text{TE}_{\text{之前}}) \times 100] / \text{TE}_{\text{之前}}$$

[上式中, $\text{TE}_{\text{变化}}$ 表示断裂时法向拉伸应变的变化率(单位: %), $\text{TE}_{\text{之后}}$ 表示热处理后的断裂时法向拉伸应变(单位: %), $\text{TE}_{\text{之前}}$ 表示热处理前的断裂时法向拉伸应变(单位: %)]。

通过根据 ISO527-1 的方法测量断裂时法向拉伸应变,不同之处在于使用以下提到的经过热处理和样品调节的多用途测试片,并且测试速率为 5 mm/min。

通过使用烘箱在 100 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度环境中以 8~10 次/小时的空气交换率实施根据 ISO188 的热处理达 250 小时而进行加热试验。热处理后立即将多用途测试片放到防潮铝包中,将它们热密封,并静置在 23 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中达约 48 小时以进行样品调节。

[加热后成型片的变色程度]

在与断裂时法向拉伸应变的变化率测量中相同的加热条件下对平板测

试片进行热处理，并且目测观察该成型片在热处理之前和之后的颜色，通过下面的评估标准判断变色程度。

加热前测试片呈浅灰色。

AAA: 实质上没有看到加热之前和之后的变色。

AA: 加热之后的测试片与加热之前的测试片比较稍微变成黄色。

A: 加热之后的测试片与加热之前的测试片比较明显变成黄色。

B: 加热之后测试片变成棕色。

[在成型机内的停留期间 Izod 冲击强度的变化率]

根据 ISO180 测量通过正常成型制得的多用途测试片和通过停留成型制得的多用途测试片的 Izod 冲击强度。

使用以上获得的冲击强度值通过下式计算在成型机内的停留期间 Izod 冲击强度的变化率。

$$IZOD_{\text{变化}} = [(IZOD_{\text{之后}} - IZOD_{\text{正常}}) \times 100] / IZOD_{\text{正常}}$$

[上式中, $IZOD_{\text{变化}}$ 表示停留在成型机内期间 Izod 冲击强度的变化率(单位: %), $IZOD_{\text{之后}}$ 表示通过停留成型制得的测试片的 Izod 冲击强度(单位: kJ/m^2), $IZOD_{\text{正常}}$ 表示通过正常成型制得的测试片的 Izod 冲击强度(单位: kJ/m^2)]。

[低温下的多轴冲击强度(平板)]

将长 90 mm、宽 50 mm、厚 2.5 mm 的平板测试片放入设定在 -30°C 下的低温恒温室中过 2 小时并充分冷却。接着, 取出该成型片, 立即使用图形冲击测试机 (Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造) 测量其多轴冲击强度, 该测试机的样品托架直径为 40 mm, 撞击器直径为 12.7 mm, 设定为以下条件: 60 kg 负荷和 5 m/s 的撞击器相对于样品的冲击速度。本发明中的多轴冲击强度表示为当平板出现裂缝时的能量(开裂能量)与当裂缝扩展时的能量(扩展能量)的之和(总吸收能量)。

这种情况下, 分别对 10 个测试片进行测量, 并由各个测量值计算平均值和标准偏差。此外, 将所得的标准偏差除以平均值, 采用所得的值衡量对平均值的变化。

[低温下的多轴冲击强度（曲面）]

通过精密切锯由具有曲面的测试片（厚 2.5 mm、宽 100 mm、长 250 mm 的纵向上具有半径为 300 mm 曲面的成型片）切出 90 mm × 90 mm 的小平板。这种情况下，从成型片的中间部分切出小平板。测量这样得到的小平板样品的低温下的多轴冲击强度。这种情况下的测量条件与低温下多轴冲击强度（平板）测量中的相同。在测量中，该小平板固定在使得撞击器撞击曲面弯曲部分的方向上。

在 10 个小平板上进行测量，并由所得的各个测量值计算平均值和标准偏差。此外，将所得的标准偏差除以平均值，采用所得的值衡量对平均值的变化。

实施例 1~9

使用上游侧具有一个进料口、在 $L/D=23$ 处具有第一下游进料口的 $L/D=46$ 共旋转双螺杆挤出机（ZSK40：德国 Coperion K.K 制造），以表 1 中给出的比例熔融捏合其中提到的材料，由此得到树脂组合物（实施例 1~9）。这种情况下，聚苯醚、聚苯乙烯和部分氢化嵌段共聚物从上游进料口供入，聚酰胺、CuI-母料、二氧化钛、炭黑、氧化铁和稳定剂从第一下游进料口供入。在实施例 1~9 的树脂组合物中，实施例 1~3 和 7 的组合物是满足本发明要求的树脂组合物，其它实施例的是对比树脂组合物。

这种情况下，从上游进料口到第一下游进料口的料筒温度设定在 320 °C，第一下游进料口后的温度设定在 280 °C。加工时的螺杆转速为 300 rpm，并调节每个进料器的进料速率以使挤出率约为 60 kg/h。在实施例 1~9 中，螺杆构型与以下给出的实施例 10~12 中的螺杆构型-H 近似相同。

表 1:

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
PPE-2 (质量份)	40	40	40	40	40	40	35	35	35
聚苯乙烯 (质量份)	0	0	0	0	0	0	10	10	10
SEBS (质量份)	10	10	10	10	10	10	5	5	5
马来酸酐 (质量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PA66L (质量份)	40	40	40	40	50	50	40	10	50
PA66 (质量份)	10	10	10	10	0	0	10	40	0
CuI-母料 (质量份)	0	0.1	0	0.15	0	0.3	0	0	0
氧化铁 (质量份)	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0

在实施例 1~9 中, 改变铜含量、二氧化钛和炭黑的量, 从表 1 的结果可以看到当铜含量超过 20 质量 ppm (实施例 4、6 和 8) 时, 热处理后成型片的变色明显, 并且不含铜的成型片 (实施例 5 和 9) 物理性质恶化。

实施例 10~12

使用上游侧具有一个进料口、在 $L/D=23$ 处具有一个第一下游进料口的 $L/D=48$ 共旋转双螺杆挤出机 (ZSK70MC: Coperion K.K 制造; 具有 12 个温度控制件和自动屏幕变换件), 从上游进料口供入 30 质量份 PPE-1、10 质量份 SEBS 和 0.15 质量份马来酸酐, 并从所述下游进料口供入已干混的 50 质量份 PA66L、10 质量份 PA66、0.8 质量份二氧化钛和 0.02 质量份炭黑, 随后将它们熔融捏合以制备树脂组合物。

在实施例 10~12 中, 所述树脂组合物的组分组成都相同, 仅有加工条件不同。具体地, 实施例 10 (本发明) 和实施例 11 (对比实施例) 中, 仅有螺杆构型不同。实施例 10 中所用的型号 S 的螺杆构型使得包括两个顺时针 (进料型) 捏合元件和两个中立 (停留型) 捏合元件的捏合元件包 [RRNN 包] 设置在所述下游进料口之前和之后。另一方面, 实施例 11 中所用的型号 H 的螺杆构型使得包括两个顺时针 (进料型) 捏合元件、三个中立 (停留型) 捏合元件和一个逆时针 (反转型) 捏合元件的捏合元件包 [RRNNNL 包] 刚好设置在所述下游进料口之前和下游进料口之后, 此外, 一个逆时针 (反转型) 捏合元件刚好设置在设置于所述下游进料口之前的 RRNNNL 包之后。也就是说, 当比较型号 H 和型号 S 时, 型号 H 的螺杆构型在捏合和搅拌能力方面明显更高。

实施例 11 和实施例 12 (对比实施例) 中仅有挤出时螺杆转速不同。在例如 ZSK70MC mega compounder 型挤出机的情况下, 螺杆转速主要选自通常为 400~1000 rpm 范围。

表 2

	实施例 10	实施例 11	实施例 12
挤出条件			
螺杆设计 (-)	S	H	H
挤出速率 (kg/hr)	900	900	900
螺杆转速 (rpm)	500	500	800
铜含量 (质量 ppm)	9.9	9.9	9.9
Dv/Dn (-)	3.34	2.35	1.89
PPE 的重均分子量 (-)	45300	42200	45400
低温下的多轴冲击强度 (平板)			
吸收能量 (平均) (J)	33.3	22.2	17.6
标准偏差 (J)	10.1	10.4	9.6
标准偏差/平均值 (-)	0.303	0.468	0.545
低温下的多轴冲击强度 (曲面)			
吸收能量 (平均) (J)	30.1	10.6	9.1
标准偏差 (J)	7.5	5.6	6.4
标准偏差/平均值 (-)	0.249	0.528	0.703

从表 2 结果可以看到, 甚至当树脂组合物的组分组成相同时, 树脂组合物中聚苯醚的重均分子量和 Dv/Dn 比也随加工条件而明显变化, 并且低温下多轴冲击强度也会变化。可以看出, 满足本发明要求的实施例 10 的树脂组合物具有高的低温下多轴冲击强度。

实施例 13~17

在实施例 13~16 中, 使用如实施例 10~12 中相同的双螺杆挤出机, 从上游进料口供入 40 质量份 PPE-2、10 质量份 SEBS 和 0.3 质量份马来酸酐, 并从下游进料口供入已干混的 40 质量份 PA66L、10 质量份 PA66、0.8 质量份二氧化钛和 0.02 质量份炭黑, 随后将它们熔融捏合以制备树脂组合物。在实施例 13~17 中, 所述树脂组合物的组分组成也都相同, 仅有加工条件

不同。具体地，实施例 13（本发明）和实施例 14（本发明）中，仅有螺杆转速不同。在实施例 13、实施例 15（对比实施例）和实施例 16（对比实施例）中，仅有螺杆构型不同。实施例 13 中所用的螺杆构型是如实施例 11 中的型号 H，但实施例 15 中所用的型号 M 螺杆构型与型号 S 相同，不同之处在于设置在下游进料口之前的捏合元件包变换为型号 H 的 RRNNNL 包。也就是说，型号 M 螺杆构型的捏合和搅拌能力介于型号 H 和型号 S 之间。实施例 16 中所用的螺杆构型是型号 S。

此外，实施例 17（本发明）中，使用如实施例 1~9 中相同的双螺杆挤出机，并使用型号 H 螺杆构型的螺杆，在螺杆转速为 300 rpm、挤出速率为 60 kg/h 的条件下进行加工。所述树脂的组成与实施例 13 中的相同。

表 3

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
挤出条件					
螺杆设计 (-)	H	H	M	S	H
挤出速率 (kg/hr)	900	900	900	900	60
螺杆转速 (rpm)	500	800	500	500	300
铜含量 (质量 ppm)	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
Dv/Dn (-)	4.94	3.86	5.52	6.09	4.57
PPE 的重均分子量 (-)	51900	62400	58200	60400	54800
低温下多轴冲击强度 (平板)					
吸收能量 (平均) (J)	32.0	32.5	27.9	19.5	36
标准偏差 (J)	13.1	13.3	12.9	9.6	9.6
标准偏差/平均值 (-)	0.409	0.409	0.462	0.492	0.267
低温下多轴冲击强度 (曲面)					
吸收能量 (平均) (J)	24.8	17.9	16.2	8.4	18.6
标准偏差 (J)	10.2	10.3	8.8	8.1	6.4
标准偏差/平均值	0.411	0.575	0.543	0.964	0.344

从表 3 关于实施例 13~17 的结果也可以看到, 甚至当树脂组合物的组成成分相同时, 树脂组合合物中聚苯醚的重均分子量和 Dv/Dn 比也随加工条件而明显变化, 并且低温下多轴冲击强度也会变化。也就是说, 可以看出其中聚苯醚的重均分子量和 Dv/Dn 比如本发明所指定的树脂组合合物具有高而稳定 (对平均值的标准偏差小) 的低温下多轴冲击强度。

为了更清楚地表明树脂组合合物中聚苯醚的重均分子量和 Dv/Dn 比具有

最佳值，图 1 示出了实施例 10~17 中低温下的多轴冲击强度（平板）和低温下的多轴冲击强度（曲面）。

实施例 18~22

使用如实施例 10~12 中相同的双螺杆挤出机，将 PPE-1、PPE-2、PPE-3、PPE-4、SEBS 和马来酸酐以表 4 中所示的比例混合，并从上游进料口供入，将 PA66L 和 PA66 以表 4 中所示的比例混合，并从下游进料口供入，随后将它们熔融捏合以制备树脂组合物（实施例 18~22）。这种情况下，将 0.8 质量份二氧化钛和 0.02 质量份炭黑与从下游进料口供入的聚酰胺（总计 50 质量份）干混。

加工时螺杆构型是型号 H，螺杆转速为 500 rpm，并控制每个进料器的进料量以得到 900 kg/h 的挤出速率。只有在实施例 22 中，树脂组合物中的铜含量约为 30 ppm。

表 4

	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 21
PPE-1(质量份)	0	0	20	0	0
PPE-2(质量份)	0	0	20	40	40
PPE-3(质量份)	20	0	0	0	0
PPE-4(质量份)	20	40	0	0	0
SEBS(质量份)	10	10	10	10	10
马来酸酐	0.3	0	0.3	0.3	0.3
PA66L(质量份)	40	40	40	40	20
PA66(质量份)	10	10	10	10	30
挤出条件					
铜含量(质量 ppm)	9.9	9.9	9.9	9.9	29.7
Dv/Dn (-)	2.94	4.93	4.89	4.94	4.32
PPE 的重均分子量(-)	56900	71800	53200	51900	52800
低温下多轴冲击强度 (平板)					
吸收能量(平均) (J)	32.4	23.2	38.8	32	35.7
标准偏差(J)	6.3	10.1	8.2	13.1	7.7
标准偏差/平均值(-)	0.194	0.435	0.211	0.409	0.216
低温下多轴冲击强度 (曲面)					
吸收能量(平均) (J)	25	19.2	31.5	14.8	29.5
标准偏差(J)	4.1	6.6	6.1	10.2	7.6
标准偏差/平均值(-)	0.164	0.344	0.194	0.689	0.258
断裂时法向拉伸应变的 变化率(%)	-8	-9	-9	-11	-14
热处理后的变色程度(4 级评估)	AAA	AAA	AAA	AAA	B
在成型机中停留时 Izod 变化率(%)	-14	-29	-13	-18	-16

从表 4 结果也可以看到, 当改变所用的聚苯醚的重均分子量时, 低温下多轴冲击强度和冲击强度的变化程度在树脂组合物中的聚苯醚的重均分子量或 Dv/Dn 比在本发明所规定范围外的情况下会恶化。此外, 还可以看到甚至当树脂组合物中的聚苯醚的重均分子量或 Dv/Dn 比在本发明所规定范围内时, 如果铜含量在本发明所规定范围外, 热处理后的变色程度仍增加 (见实施例 22 (对比实施例))。

工业实用性

本发明的树脂组合物可以用于多种领域, 例如电气和电子部件、办公用具、交通工具部件和机械部件。具体地, 本发明的树脂组合物可以适合用于摩托车的外部件, 例如外壳罩; 汽车的内部件, 例如空调的风扇和汽车的外板和外装饰部件, 例如防护板、门板、前面板、后面板、门下围板、后保险杠板、后门装饰物、标志装饰物、燃料挡板阀、挡泥板、外门柄、门镜框、发动机罩进气口、保险杠、保险杠防撞块、车顶纵梁、车顶纵梁脚、支柱盖、轮罩和多种飞行部件。

附图说明

图 1 是其中 X 轴表示 Dv/Dn 测量值和 Y 轴表示树脂组合物中聚苯醚的重均分子量的图, 并且分别由绘制的点给出低温下多轴冲击强度 (平板) 和低温下多轴冲击强度 (曲面) (左侧给出的值是平板测试片的低温下多轴冲击强度, 右侧给出的值是具有曲面的测试片的低温下多轴冲击强度)。

图 2 表示通过注射成型制得的具有曲面的平板成型片, 其中 R 表示曲面的半径。

图 1

